

XP-002299899

(C) WPI/Derwent

AN - 1977-31576Y [18]

A - [001] 010 028 04- 06- 080 09& 09- 10& 10- 139 17& 180 185 186 188 189
199 220 226 230 231 239 24& 24- 240 250 336 359 397 436 47& 473 477
541 545 549 57- 575 58- 583 589 656 681 720 723 724

CPY - HITB

DC - A82 G02

FS - CPI

IC - C08G59/14 ; C09D3/58 ; C09D5/00

MC - A10-E07 A10-E08C A12-B01J A12-B01L G02-A02F G02-A02G

PA - (HITB) HITACHI CHEM CO LTD

PN - JP52036132 A 19770319 DW197718 000pp

PR - JP19750112467 19750916

XIC - C08G-059/14 ; C09D-003/58 ; C09D-005/00

AB - J52036132 New coating compsns. permitting dilution with water and providing paint film of excellent curing property, water resistance, corrosion resistance, etc. Is prepd. from (A) epoxy ester resins having acid values of 20-100 formed by allowing bisphenol type epoxy resins having epoxy equis. of 450-2050 (average mol. wt.: 900-3000) to react with drying and/or non-drying fatty acids and polyvalent carboxylic acids, and (B) melamine etherified with butanol, benzoguanamine, triazine compounds, amino resins obtd. by (co)condensn. of urea or dicyandiamide and formaldehyde.

- The compsns. are prepd. by cocondensing 90-40 wt. pts. of (A) and 10 to 60 wt. pts. of (B) in water-soluble organic solvent with heat and neutralising the condensates with basic matters such as hydroxides of alkali metals such as sodium hydroxide, ammonia and amines.

IW - WATER DILUTE COATING COMPOSITION PREPARATION EPOXY ESTER NAND ETHERIFICATION MELAMINE RESIN AMINO RESIN

IKW - WATER DILUTE COATING COMPOSITION PREPARATION EPOXY ESTER NAND ETHERIFICATION MELAMINE RESIN AMINO RESIN

NC - 001

OPD - 1975-09-16

ORD - 1977-03-19

PAW - (HITB) HITACHI CHEM CO LTD

TI - Water dilutable coating compsns. - prep'd. from epoxy ester resi nand e.g. etherified melamine resin or amino resin



4.002回 特

件 領の後記なし

昭 50 年 6 月 10 日

特許登録官

発明の名称

水希臘可能な被覆組成物の製造法

発明者
氏名
新井 勝男
美濃県立市東町4丁目13番1号
日立化成工業株式会社 山路工場内
通称：新井 勝男 (権利者)

特許出願人

新井 勝男

新井 勝男
日立化成工業株式会社
日本本社

代理人

新井 勝男
日立化成工業株式会社
日本本社

新井 勝男

添付請求の目録

新井 勝男
新井 勝男
新井 勝男
新井 勝男

昭 50 年 6 月 10 日

明細書

1. 発明の名称

水希臘可能な被覆組成物の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) ビスフェノールタイプでエポキシ当量が450～2050(平均分子量900～3,000)のエポキシ樹脂を活性または／および不燃性防炎剤および多価カルボン酸と反応して得られる融点20～100のエポキシエスチル粘度90～40厘モル

(2) プタノールでエーテル化されたメラミン、ベンジングアミン、トリアゾン系化合物、尿素またはジアソジアミドとホルムアルデヒドとの複合または共総合反応で得たアミノ樹脂10～60重量部を水と相溶性のある有機溶剤の存在下、加熱して共縮合させ、ついでアンモニアあるいはアミン類、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの強塩基性物質を用いて中和することを特徴とする

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

⑩ 特開昭 52-36132

⑪ 公開日 昭 52(1977) 3.19

⑫ 特願昭 50-112467

⑬ 出願日 昭 50(1975) 9.16

審査請求 有 (全4頁)

序内整理番号

6707 48
7933 48
6714 48

⑭ 日本分類

2401B1/1
2401C01
2601K0⑮ Int.CI²C09D 8/48
C08G 49/14A
C09D 5/00

る水希臘可能な被覆組成物の製造法。

3. 発明の詳細を説明

本発明は硬化性、耐水性、耐触性などのすぐれた堅膜を有する新規な水希臘可能な被覆組成物の製造法に関する。水溶性塗料は従来から接着剤などに代表される。いわゆるプライマ塗料が主体であり、とくに火災防止、構造の合理化の観点から実用化されてきだが、最近はこれに加えて溶剤公害対策(光化学スモッグに關する)と干渉される芳香族炭化水素の規制(監視)が監視されるようになり、水溶性塗料の技術的見直しによる用途拡大(液化化、トクマーコートへの應用)が強く要求されるにいたった。

従来の水溶性樹脂、たとえば主剤として用いられるアルキド樹脂、またはアクリル樹脂またはエポキシ樹脂などを硬化剤である部分的硬化チオールおよびメチルニーテル化されたメラミン樹脂、またはヘキサメトキシメチルメラミンとの組み合わせではメチル化メラミン樹脂の本性を問題から逸脱のハジキが生じ易く、一方

では加熱反応がある程度進行しても残存するメチル基が親水性のため、耐水性などを水に開拓する性能低下が大きい。本発明はかかる欠点を本質的に改善するためなされたもので、上記エポキシエスチル樹脂の合成時、または合成完了後、從来有機溶剤形として用いられているブチル化アミノ樹脂を共縮合させ、ついでアンモニアまたはアミン類、水酸化ナトリウムなどの強塩基で中和することにより、疏水形成能、硬化性、耐水性および耐熱性のすぐれた水溶性被覆組成物を提供するものである。

すなまち、本発明は、

- (A) ピスフェノールタイプでエポキシ当量が
4.50～2.050(平均分子量900～
3,000)のエポキシ樹脂を乾燥または、
および不乾燥脂肪酸および多価カルボン酸と反
応して得られる酸価2.0～1.00のエポキシ
エスチル樹脂0.0～4.0質量部、
および

- (B) ブタノールでエーテル化されたメラミン、

ベンゾグアニン、トリアジン系化合物、尿
素またはシアンシアミドとホルムアルデヒドとの結合または共縮合反応で得たアミノ樹
脂1.0～6.0質量部を水と相溶性のある有機
溶剤の存在下加熱して共縮合させ、ついでア
ンモニアあるいはアミン類、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物などの強塩
基物質を用いて中和することを特徴とする水
希釈可能な被覆用組成物の製造法に関する。

本発明に用いるエポキシエスチル樹脂はピ
スフェノールタイプでエポキシ当量が4.50
～2.050(平均分子量900～3,000)を用い、テシ油、トル油、ヒマシ油、脱水
ヒマシ油などの耐油性および耐水性、イソフタル酸、マレイン酸などと付加総合反
応を行ない酸価2.0～1.00としたものであ
る。この反応は有機溶剤中でおこなわれるが
アルキルセロリップ等の水と相溶性のある有
機溶剤が好ましい。

酸価が2.0未満ならば水に溶けにくく、

1.00を越える場合には樹脂カルボキシル基
の影響で塗膜性能が低下し好ましくない。

本発明においてこのようなエポキシエスチ
ル樹脂に対して共縮合するブチル化アミノ樹
脂はブタノールでエーテル化されたメラミン、
ベンゾグアニン、トリアジン系化合物、尿素、
シアンシアミドとホルムアルデヒドとの結
合または共縮合または共縮合反応で得られ
るもので、メラミン、~~尿素~~ベンゾグアニンに
対するホルムアルデヒドおよびブタノールの
配合モル数はとくに制限されないが、それぞ
れのアミノ酸1モルに対してもホルムアルデヒ
ド1～3モル、ブタノール1～4モルが適ま
しい。エポキシエスチル樹脂とブチル化メラ
ミン樹脂の共縮合比は9.0～4.0質量部、
1.0～6.0質量部が好ましい。ブチル化メラ
ミン樹脂が1.0質量部未満の場合は製膜密度
が小さく硬化が十分でない。一方、6.0質量
部以上の場合は硬化性はよいが、メラミン
樹脂率の硬化などが同じ物性の低下が大き

く好ましくない。

また本発明によるエポキシエスチル樹脂と
ブチル化メラミン樹脂の共縮合反応は水と相
溶性のある有機溶剤の存在下、8.0～1.50
にて行なわれ、好ましくは100～120℃
で所定の結合度まで続ける。通常、120℃
であれば2～4時間で十分である。

こうして得た共縮合体中のカルボキシル基
をアンモニアあるいは、トリエチルアミン、
モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、
トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタ
ノールなどのアミン類あるいは水酸化カリウ
ム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の
水酸化物などの強塩基物質を用いて中和する
ことにより水希釈可能な被覆用組成物を得る
ことができる。

この後、適当な樹形分岐構造するため水お
よび必要に応じ、水と相溶性のある有機溶剤を
添加し、水希釈される。

このように、本発明により製造される被覆

用成物は、水に溶解性のある有機溶剤および表面活性成分よりなるが、水により希釈可能であり、水により希釈して、有機溶剤を減少させて使用することができる。水の使用量は、表面活性成分および有機溶剤により適宜決定される。

次に本発明の実施例を示す。

実施例1

かきさせ樹、還流冷却器、温度計、不活性ガス導入管を備えたフラスコヘビコート1004(シエル化学、ビスフェノールAエポキシ樹脂+エポキシ当量870~1025、平均分子量約1400)600ml量筒、ヤン油脂肪酸、400ml量筒および少量の尿酸ナトリウムを加えて200mlで酸価1.0以下に反応させ、ついで純水タルト150ml量筒を加えて150℃で酸価0.0で反応を終了した。これをブチルセロソルブおよび水を添加し、試験に供した。

この樹脂70ml量筒部に対して通常の有機溶剤

希釈液のブチル化メラミン樹脂(メラミン1モル焼成してカルムアルデヒドモルおよびブタノール1.0モルをpH5.5で95~100℃で3時間反応し、さらに過剰のブタノールを脱溶剤し固形分65%に調整したもの)3.0重量部を加えて120℃で3時間反応させ、さらにジメチルアミドエタノールでpH8.5~9.0に中和して被覆用組成物を製造した。^{3号附註}このうち、固形分40%、有機溶剤30%になるように、ブチルセロソルブおよび水を添加し、試験に供した。

この結果を表1に示す。

比較例1

実施例1と同じエポキシ樹脂70ml量筒部に対してメチル化メラミン樹脂(ヘキサメチローメラミンのテトラヘンダメチルヌーテル化物をブチルセロソルブで固形分65%に調整したもの)3.0重量部を加えて以下実施例2と同様により水溶性エポキシ樹脂-メチル化メラミン共結合樹脂を得た。

さらに実施例1に基づいてブチルセロソルブおよび水を添加し、試験に供した。

表1 被覆試験結果

	実施例1	比較例1
外観 (液体状態)	良	ハジキ 異常
光沢	○	○
エンピツ硬さ	H	B
折り曲げ(30)	◎	◎
耐水性 (60分間)	◎	△
耐ソルトフレー性 (200時間)	◎	○
赤マジック汚染性 (30℃、24時間)	×	×
耐溶剂性 (キショールラビング100回)	◎	◎

(注1) 試験作製条件: 実施例1および比較例のクリア樹脂を0.3mm厚さのポンチライトチャーチ44倍

塗膜液に20~25μ塗布後、150℃で30分間焼付けた。

(注2) 溶液性能の判定: ◎>○>△>×の順に悪くなる。

次より明らかのように実施例1に示したブチル化アミノ樹脂で共結合した塗料は通常用いられてゐる水溶性メチル化メラミン樹脂を用いた比較例1に比べてハジキの発生がないと共に一般に硬化性、耐水性、耐候性などがすぐれている優れた作業性で優れた被覆形成能にもすぐれている。

本発明により製造される被覆用組成物は、本により希釈されて使用されるが、これにより有機溶剤の使用量を減少することができ、衛生環境上および公害防止上有用であるとともに、使用するアミノ樹脂をブチルニーチル化アミノ樹脂に限定することにより、塗膜にハジキ発生のない、また、耐水性、耐候性のすぐれた塗膜を得ることができる。

本発明により製造される被覆用樹成物はエカルメルまたはクリアの形で一般金属塗装用としてプライマーおよびトップコートに適用可能である。

さらに、添加剤として塗膜性であるチタン白等の顔料、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム等の充填剤を添加することができる。

代理人弁護士 篠林邦彦

前記以外の発明者

住所 東京都日立市東町4丁目13番1号
日立化成工業株式会社 山崎工場内

氏名 根岸一蔵